Ueber

Tetraaethylbenzol

und

Hexaaethylbenzol.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Karl Galle

aus Rostock.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1883.

Referent: Herr Professor Dr. Jacobsen.

Während von den 12 Methylbenzolen, deren Existenzfähigkeit die Theorie voraussehen lässt, bereits 11 dargestellt wurden, sind von den entsprechenden Aethylbenzolen bisher erst 3 untersucht: das Monoaethylbenzol, [1]) das Para-Diaethylbenzol [2]) und das symmetrische Triaethylbenzol. [3]) Ausserdem findet sich eine Notiz über Hexaaethylbenzol Comptes rendus 86. S. 887. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Untersuchung der hoch aethylirten Benzole.

Zu deren Gewinnung diente die von Friedel und Crafts angegebene Synthese mit der Modification, dass nicht gasförmiges Aethylchlorid in ein Gemenge von Benzol und Aluminiumchlorid eingeleitet, sondern dieses Gemenge in Autoclaven mit flüssigem Aethylbromid auf 100° erhitzt wurde. Ob diese Abänderung der practischen Ausführung im Allgemeinen einen Vortheil in sich birgt, mag dahingestellt bleiben, für die Einführung einer beschränkten Anzahl Kohlenwasserstoffreste in den Benzolkern hingegen ist sie nicht ganz ohne Werth, da man es in der Hand hat, eine bestimmte Menge Alkylhaloide auf das Benzol in vollständiger Weise einwirken zu lassen.

Erhitzt man z. B. Metaxylol mehrere Stunden mit der gerade zur Einführung einer Aethylgruppe nöthigen Menge Aethylbromid, so siedet nach dem Reinigen die Hauptmenge des Reactionsproductes um 180° herum, nimmt man die für 2 Aethylgruppen berechnete Quantität,

[1]) Tollens u. Fittig, Annal. d. Chem. u. Ph. 131. 310.
[2]) Fittig u. Koenig, Annal. d. Chem. u. Ph. 144. 285.
[3]) Jacobsen, Ber. d. d. chem. Ges. 7. 1435.

so siedet die Hauptmenge gegen 200°, lässt man aber Aethylbromid im Ueberschuss einwirken, so erhält man einen bei ungefähr 260° siedenden Kohlenwasserstoff, der jedenfalls als Dimethyltetraaethylbenzol anzusehen ist, während die ersten beiden Siedepunkte nach Löwenstein für Dimethylaethylbenzol und Dimethyldiaethylbenzol zutreffen.

Für die Bereitung der vorliegenden Aethylbenzole erwies es sich indess als unnöthig, mit einer gewogenen Menge Aethylbromid zu operiren, da auch bei einem Ueberschuss desselben schon die Dauer des Erhitzens ein Mittel an die Hand giebt, die Aethylirung in den gewünschten Grenzen zu halten.

Darstellung
des Tetraaethylbenzols und des Hexaaethylbenzols.

Zu derselben dienten Verbrennungsröhren von 15 mm Weite und ungefähr 1 m Länge. Nach dem Zuschmelzen an einem Ende wurde ein solches Rohr zunächst mit etwas käufl. Aluminiumchlorid (höchstens 5 g) beschickt, dann zum vierten Theil mit trocknem Aethylbromid gefüllt und darauf kam das halbe Volumen reinen Benzols hinzu. Lässt man die beiden Flüssigkeiten sich mischen und mit dem Aluminiumchlorid in Berührung kommen, so beginnt schon in der Kälte eine so lebhafte Gasentwickelung, dass das Zuschmelzen des offenen Endes kaum möglich ist. Man vermeidet also die Mischung und zieht das offene Ende zweckmässig zu einer langen Spitze aus. Nun stellt man mehrere dieser Röhren zusammen in ein Wasserbad, so dass sie bis zur halben Höhe von Wasser umgeben sind, lässt das Wasser am besten zunächst nur $^1/_2$ Stunde kochen, nimmt die Röhren, wenn sie sich etwas abgekühlt haben, heraus und bläst sie nach dem völligen Erkalten sehr vorsichtig auf. Es entweicht minutenlang ein kräftiger Strom Bromwasserstoff, wobei die Röhren sich mit Eis beschlagen. Dann füllt man etwas Aethylbromid nach,

nachdem man die Gasentwickelung durch gelindes Erwärmen und Wiederabkühlen zum Aufhören gebracht hat, schmilzt wieder zu und erhitzt nochmals $1^1/_2$ Stunden. Man wiederholt diese Operationen noch ein- oder zweimal, wobei man jedesmal 3 oder 4 Stunden erhitzt. Die Einwirkung verlangsamt sich erheblich mit der zunehmenden Aethylirung. Unterbricht man das Erhitzen nicht in der angegebenen Weise oder ist die Spitze der Röhren so stumpf zugeschmolzen, dass sie sich nicht zu einer feinen Oeffnung aufbläst, so erleidet man durch die Heftigkeit, mit der das Bromwasserstoffgas entweicht, häufig einen beträchtlichen Verlust. Trotz des bedeutenden Druckes, den die Röhren auszuhalten haben und obwohl sie wiederholt benutzt wurden, ist doch niemals eine Explosion erfolgt; mit Natronglas allerdings sind ungünstige Erfahrungen gemacht.

Gleichviel, ob man im Ganzen drei- oder viermal erhitzt hat, ist der Hauptmenge nach Tetraaethylbenzol entstanden; hat man viermal erhitzt, fängt das Kohlenwasserstoffgemisch gleich unterhalb des Siedepunktes des Tetraaethylbenzols an zu sieden, und die zuletzt übergehenden Antheile scheiden bereits festes Hexaaethylbenzol ab.

Um das Reactionsproduct zu trennen und zu reinigen, wurde der Inhalt der Röhren in Wasser gegossen, das zu Boden sinkende Gemenge von Kohlenwasserstoff und Aethylbromid mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen, das Aethylbromid aus dem Wasserbade abdestillirt und das Zurückbleibende mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Es resultirte ein stark fluorescirendes, gelbliches, unangenehm riechendes Destillat vom Siedepunkt $230-290^0$, während als Rückstand nur eine sehr unbedeutende Menge schmieriger Producte blieb. Durch $^1/_4$stündiges Schütteln mit conctr. Schwefelsäure unter schwachem Erwärmen verlor sich Farbe und Geruch gänzlich und nach wiederholtem, sorgfältigem Fractioniren ging der grösste Theil zwischen 250 und 255^0 über. Die

mit dieser Portion vorgenommene Dampfdichtebestimmung ergab die Moleculargewichte 184 und 186, es konnte also angenommen werden, dass wesentlich Tetraaethylbenzol vorlag.

Die zwischen 270 und 290° siedenden Antheile schieden nach eintägigem Stehen in der Winterkälte einen festen Kohlenwasserstoff ab, der sich ebenfalls in den etwas niedriger übergehenden Portionen, und zwar in diesen in deutlichen Krystallen, absetzte, wenn auch erst nach mehreren Tagen. Das Flüssige wurde durch Absaugen getrennt, mit dem zwischen 230 und 250° siedenden Theil vereinigt, auf's Neue mit Aluminiumchlorid und Aethylbromid eingeschmolzen und 6 Stunden erhitzt. Nach dem Reinigen auf die oben angegebene Weise resultirte der Hauptmenge nach der schon vorhin erhaltene feste Kohlenwasserstoff, der sich später als Hexaaethylbenzol erwies.

Tetraaethylbenzol.

Tetraaethylbenzolsulfonsaures Barium.

$[C_6 H (C_2 H_5)_4 SO_3]_2 Ba + 6 H_2O$.

Der zwischen 250 und 255° siedende Theil löste sich nur langsam in warmer, concentrirter Schwefelsäure, der etwas rauchende zugesetzt war, dagegen wurde er von dem doppelten Volumen mässig rauchender Säure nach ungefähr einstündigem Schütteln und Erwärmen auf 60—80° unter schwacher Bräunung vollständig aufgenommen. Durch vorsichtigen Zusatz von $^1/_4$ Volum Wasser zu der erkalteten Lösung sonderte sich eine bald fest werdende Masse, wesentlich aus Tetraaethylbenzolsulfonsäure bestehend, ab, während die Mutterlauge nur Spuren Sulfonsäure zurückhielt. Nach dem Absaugen und Sättigen dieses Festen mit kohlensaurem Barium schied sich schon beim Filtriren der heissen, ziemlich verdünnten Lösung ein sehr gut in farblosen, flachen Prismen krystallisirendes Bariumsalz ab. Die Mutterlauge lieferte noch etwas von dem gleichen Salze, nach starkem Einengen jedoch wurden

einige andere Bariumsalze erhalten, auf die ich später zurückkommen werde.

Von der ersteren lufttrockenen Verbindung verloren 1,3068 g bei 150° 0,1843 g Wasser = 14,1 %; berechnet für $6\,H_2O$ 13,8 %.

Diese entwässerten 1,1225 g gaben 0,3846 g SO_4Ba = 20,15 % Ba, berechnet 20,30 %.

Tetraaethylbenzolsulfonsaures Kupfer.

$[C_6\,H\,(C_2\,H_5)_4\,SO_3]_2\,Cu + 8\,H_2O$.

Durch Fällen einer Lösung des tetraaethylbenzolsulfonsauren Bariums mit der gerade hinreichenden Menge schwefelsauren Kupfers wurde das Kupfersalz erhalten. Es krystallisirt in lichtblauen, schön atlasglänzenden Blättern und ist noch schwerer löslich, als das Bariumsalz. Beim Erhitzen färbt es sich schon unter 100° grüngelb und wird undurchsichtig, ohne zu schmelzen.

0,7007 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 140° 0,1342 g Krystallwasser = 19,15 %, berechnet 19,33 % für $8\,H_2O$.

An feuchter Luft nehmen die Krystalle ihre blaue Farbe wieder an.

Tetraaethylbenzolsulfonsaures Cadmium.

$[C_6\,H\,(C_2\,H_5)_4\,SO_3]_2\,Cd + 7\,H_2O$.

Das mit schwefelsaurem Cadmium auf gleiche Weise wie das Kupfersalz dargestellte tetraaethylbenzolsulfonsaure Cadmium ist das am schwersten lösliche und am ausgezeichnetsten krystallisirende der dargestellten Salze dieser Sulfonsäure. Es bildet grosse, farblose, durchsichtige, sehr flache Prismen von starkem Seidenglanz, der auch beim Erhitzen auf 140° nicht verloren ging, trotzdem 1,0785 g (lufttrocken) dabei 0,1760 g Feuchtigkeit abgaben, also 7 Mol. H_2O enthielten. Berechnet 16,24 %, gefunden 16,32 %.

Tetraaethylbenzolsulfonsaures Natrium.

$C_6 H (C_2 H_5)_4 SO_3 Na + 5 H_2 O$.

Dasselbe, ebenfalls aus dem Bariumsalz durch schwefelsaures Natrium bereitet, ist mässig leicht löslich, besitzt starken Atlasglanz und krystallisirt in mikroskopischen, quadratischen Blättchen mit zum Theil scharf abgestumpften Ecken. Es verwittert bei längerem Liegen an der Luft unter Verlust des Glanzes und der Durchsichtigkeit. Schon unter 100° schmilzt es in seinem Krystallwasser.

Von lufttrocknem Salz gaben 1,0061 g 0,2357 g Wasser ab, enthielten demnach 23,43 % oder 5 Mol. H_2O; berechnet 23,56%.

Tetraaethylbenzolsulfonsäure.

$C_6 H (C_2 H_5)_4 SO_3 H$.

Durch genaues Sättigen des Bariumsalzes mit Schwefelsäure konnte die freie Sulfonsäure erhalten werden, von der ja hier, wie überhaupt bei den Tetraaethylbenzolen, eine isomere Verbindung nicht denkbar ist. Nachdem die Lösung der freien Säure anfangs im Wasserbade, schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet war, gestand sie zu einem seideglänzenden Brei von Blättchen von der Form des Natriumsalzes; noch langsamer eingedunstet, bildeten sich oberhalb der Flüssigkeit warzenförmige Gruppen der gleichen Krystalle, während die Flüssigkeit selbst von sehr langen, feinen Nadeln durchsetzt war, die durch ihre Zerfliesslichkeit eine nähere Untersuchung erschwerten.

Tetraaethylbenzol.

$C_6 H_2 (C_2 H_5)_4$.

Um diesen Körper völlig rein darzustellen, wurde das trockne Natriumsalz mit conctr. Salzsäure in einem schwer schmelzbaren Glasrohr $2^1/_2$ Stunden auf ca. 190° erhitzt. Eine kürzere Zeit genügte zur völligen Absprengung des

Kohlenwasserstoffes nicht. Das mit Natronlauge und Wasser gewaschene und durch Natrium getrocknete Tetraaethylbenzol siedete constant bei 249°; Benzoesäure siedete am selben Thermometer unter gleichen Bedingungen bei 248°. Demnach ist der genaue Siedepunkt 251°.

Der Kohlenwasserstoff bildet eine farblose, das Licht stärker als Wasser brechende Flüssigkeit von schwachem, aromatischem Geruch, ist leichter als Wasser, etwas schwerer beweglich und wird bei — 20° wohl dickflüssig, aber nicht fest.

Bei der Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer unter Anwendung von Diphenylamin als Heizflüssigkeit verdrängten 0,1054 g Substanz 13,2 ccm Luft von 15° bei 773,8 mm Barometerstand, was eine Dampfdichte von 6,506 ergiebt. In einem zweiten Versuche mit 0,0953 g Substanz wurden aufgefangen 12,3 ccm Luft von 18,5° bei 752,8 mm Druck, entsprechend der Dampfdichte 6,599.

Demzufolge wurde das Moleculargewicht gefunden zu 188,1 und 190,8; berechnet 190.

Tetraaethylbenzolsulfamid.

$C_6 H (C_2 H_5)_4 SO_2 NH_2$.

Staubtrocknes Natriumsalz wurde mit dem gleichen Volumen Phosphorpentachlorid zusammengerieben, und nach mehrstündigem Stehen das gebildete Sulfochlorid in eine grosse Menge Ammoniakflüssigkeit eingetragen. Die schmierige Masse zertheilte sich durch längeres Schütteln zu festen Flocken, die sich aus Eisessig und Alkohol krystallisiren liessen.

Nach der zweiten Krystallisation zeigte das Sulfamid den Schmelzpunkt 104—105°, der sich auch nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht änderte. Es ist sehr wenig löslich in Petroleumäther und ammoniakalischem Wasser, sehr leicht löslich dagegen in Eisessig und Alkohol, weswegen man letztere am besten zum Umkrystallisiren verdünnt. Es hat grosse Neigung, sich zunächst ölig abzuscheiden

und krystallisirt dann in glänzenden Schuppen. Aus ziemlich stark verdünntem Weingeist wurde es in kaum gefärbten, grossen, derben, monoklinen Prismen erhalten.

Monobromtetraaethylbenzol.

$C_6 H (C_2 H_5)_4 Br.$

Aus dem tetraaethylbenzolsulfonsauren Natrium abgesprengter Kohlenwasserstoff wurde in Eisessig gelöst, mit 20 % Jod gemengt und nun langsam unter Abkühlung mit der berechneten Menge Brom versetzt. Der bromirte Kohlenwasserstoff schied sich dabei als eine auf dem Eisessig schwimmende Flüssigkeit ab. Nach zwölfstündigem Stehenlassen, Waschen mit Sodalösung und Wasser und nach dem Trocknen wurde wiederholt fractionirt. Die grösste Menge der Bromverbindung ging schliesslich bei ca. 284° (uncorr.) über.

Die farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, enthielt 28,97 % Brom, denn 0,3170 g derselben lieferten beim Glühen mit CaO und Fällen mit $NO_3 Ag$ 0,2158 g trocknes AgBr. Für Monobromtetraaethylbenzol berechnet 29,74 % Br.

Dibromtetraaethylbenzol.

$C_6 (C_2 H_5)_4 Br_2.$

Zur Darstellung desselben diente das Gemenge aller bei dem Fractioniren des vorhergehenden Bromderivates erhaltenen Portionen. Es wurde hinreichendes Jod hinzugefügt und ebenfalls etwas Eisessig zugegeben, da ohne denselben die bei der Bromeinwirkung sich ausscheidenden festen Massen ein Durchschütteln erschweren. Das allmählich eingetragene Brom kam in starkem Ueberschuss zur Verwendung, der nach zwölfstündigem Stehen durch Verdunsten grössten Theils entfernt wurde. Die gewünschte Bromverbindung hatte sich theilweise in Krystallen ausgeschieden, so dass sie in Aether aufgenommen wurde, um ihr in aetherischer Lösung das freie Brom und Jod

durch dünne Natronlauge und Wasser zu entziehen. Die aetherische Lösung hinterliess beim Eindunsten einen festen Rückstand, der schon nach einmaligem Krystallisiren aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 74,5° zeigte, den auch wiederholte Krystallisationen nicht änderten.

Das Dibromtetraaethylbenzol bildet farblose Prismen, ist leicht löslich in Alkohol und siedet über 330° unter theilweiser, geringer Zersetzung.

0,5123 g desselben ergaben nach dem Glühen mit Kalk 0,5509 g trocknes Bromsilber = 45,75 % Br, berechnet 45,98 %.

Dinitrotetraaethylbenzol.

$C_6 (C_2 H_5)_4 (NO_2)_2$.

Tröpfelt man reines Tetraaethylbenzol in ein kalt zu haltendes Gemenge von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 2 Vol. conctr. Schwefelsäure und giesst die hellgelbe Lösung nach und nach in Wasser, so scheidet sich eine gelbe feste Masse ab, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in gut ausgebildeten, schwach citronengelb gefärbten, durchsichtigen, rhombischen Säulen anschiesst vom constant. Schmelzpunkt 115°.

Die Stickstoffbestimmung, nach der Dumas'schen Methode ausgeführt (nach der Limpricht'schen mittelst Zinnchlorür konnten keine befriedigende Resultate erzielt werden) ergab aus 0,2246 g Substanz 19,7 ccm Stickstoff bei 13,5° und 765,8 mm Luftdruck = 0,0234 g = 10,4 %. Berechnet 10,0 %.

Oxydation des Tetraaethylbenzols.

Um eine Tetracarbonsäure des Benzols zu erhalten, wurde reines Tetraaethylbenzol mit der doppelten Gewichtsmenge übermangansauren Kaliums unter Zusatz der zur Lösung des letzteren nöthigen Menge Wassers in einem Kolben mit Kühlrohr auf dem Wasserbade digerirt. Im

Verlaufe eines Tages war Entfärbung eingetreten und nachdem im Ganzen das Vierfache des Kohlenwasserstoffes an Kaliumpermanganat zur Verwendung gekommen und etwa 30 Stunden erhitzt war, wurde die farblos gewordene Flüssigkeit vom Manganniederschlage abfiltrirt. Das eingeengte Filtrat ward mit Salzsäure schwach angesäuert und zur Trockne verdampft. Diese trockne Masse gab beim wiederholten Ausschütteln mit Aether jedesmal kleine Mengen einer in Wasser sehr leicht löslichen, aber noch verunreinigten Substanz ab, deren Krystallform auf Prehnitsäure hindeutete.

Infolgedessen wurde diese Substanz mitsammt dem Chlorkalium in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiacetat gefällt, das Gefällte zur Entfernung des essigsauren Kaliums mit Wasser gut ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das eingeengte Filtrat schied sehr leicht lösliche, warzenförmig gruppirte Prismen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und Trocknen über Schwefelsäure bei 239° anfingen zu schmelzen, bei ca. 250° gänzlich geschmolzen waren und nach dem Erstarren wieder bei 239° schmolzen.

Es lag also in der That Prehnitsäure vor, die sich von der isomeren Mellophansäure ausserdem noch dadurch unterscheiden liess, dass sie mit Chlorbarium in der Kälte ganz allmählich einen Niederschlag bildete, in der Hitze aber sofort Prismen absetzte und mit essigsaurem Blei einen aus mikroskopischen, kurzen Nadeln bestehenden Niederschlag gab.

Kann man nun auch aus der Oxydation des Tetraaethylbenzols zu Prehnitsäure, die bisher auf eine ähnliche Weise noch nicht erhalten wurde, nicht heute schon mit Sicherheit auf die Constitution des vorliegenden Kohlenwasserstoffes schliessen, so hat es doch einige Wahrscheinlichkeit für sich, dass den Aethylgruppen die Stellung 1, 2, 3, 5 zukommt, da Baeyer[1]) aus der Anhydridbildung

[1]) Annalen der Chem. u. Pharm. 166. S. 344.

der Tetracarbonsäuren des Benzols diese Stellung für die Prehnitsäure vermuthet. Es würde also das Homologe des Isodurols vorliegen.

Mit einem Theil der zwischen 250 und 255° siedenden Portion, die zur Darstellung des tetraaethylbenzolsulfonsauren Bariums diente, wurde in der gleichen Weise verfahren, wie bei der Darstellung des Dibromtetraaethylbenzols. Die aetherische Lösung des bromirten Kohlenwasserstoffes schied bei sehr langsamer Verdunstung durchsichtige, gut ausgebildete, meistens verzwillingte, rhombische Tafeln ab, die aus Alkohol in flachen Prismen vom Schmelzpunkt 110° krystallisirten.

Eine Brombestimmung mit 0,2942 g derselben lieferte 0,3108 g Ag Br = 44,91 %. Da Dibromtetraaethylbenzol 45,98 % Br enthält und der gefundene Bromgehalt so sehr weit von dem Gehalt an Br aller übrigen möglichen Bromderivate entfernt bleibt, so muss auf das Vorliegen eines isomeren Tetraaethylbenzols geschlossen werden.

Diese Anwesenheit eines Isomeren ward zur Gewissheit durch die Untersuchung der beim Tetraaethylbenzolsulfonsauren Barium erwähnten, leicht löslichen Bariumsalze. Wurde die von dem schwer löslichen Bariumsalze befreite Mutterlauge weiter eingeengt, so konnte ein in seideglänzenden Blättchen krystallisirendes Bariumsalz erhalten werden, von dem nach dem Trocknen bei 120° 1,2012 g 0,4166 g SO_4 Ba = 20,4 % Ba gaben; berechnet für tetraaethylbenzolsulfonsaures Ba 20,3 %. Es war jedoch nicht möglich, eine grössere Menge hiervon durch fractionirte Krystallisation zu erlangen, da es von einem gleich leicht löslichen, amorphen Bariumsalze begleitet war. Die zur Analyse verwendete Menge konnte nur dadurch rein erhalten werden, dass das Gemenge beider Salze wiederholt in warmes Wasser aufgenommen wurde, worin das blättrige Bariumsalz sich schnell löst, während das amorphe einer längeren Zeit zur Lösung bedarf. Aus dem in Blättern

krystallisirenden Salz, sowie aus dem Gemenge beider Verbindungen, wurde die Krystallisation des Kupfer-, Cadmium- und Natriumsalzes versucht, die Lösungen derselben liessen sich indess zu einem dicken Syrup eindampfen, ohne zu krystallisiren. Der aus dem Gemisch beider Natriumsalze abgesprengte Kohlenwasserstoff zeigte den Siedepunkt 223—246°. Er wird also aus einem isomeren Tetraaethylbenzol und aus Triaethylbenzol bestehen. Die allerletzte Mutterlauge beider Bariumsalze schied nach längerem Stehen noch etwas eines in sehr feinen, verfilzten Nadeln krystallisirenden Salzes ab.

Hexaaethylbenzol.

Der früher erwähnte, aus den hoch siedenden Portionen sich abscheidende, feste Kohlenwasserstoff wurde durch Absaugen und Pressen möglichst getrocknet und die weisse Masse in heissem Alkohol gelöst, aus dem der Kohlenwasserstoff gleich völlig rein ausserordentlich schön krystallisirte.

Er bildet fingerlange, farblose, verzweigte, sehr leicht nach der Säule spaltbare, monokline Prismen von schwachem, aromatischem Geruch, die sich sehr leicht in Aether, leicht in heissem Alkohol, bedeutend weniger in kaltem Alkohol, etwas schwer in Eisessig lösen. Bei 126° schmelzen sie zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten eisblumenartig, in grösserer Menge in Prismen erstarrt. Sie siedeten völlig constant bei 292°, corrigirt 305°. (Der Siedep. wurde an einem Thermometer bestimmt, an dem Diphenylamin (Siedep. 310°) unter gleichen Verhältnissen bei 297° destillirte.)

Ein mit diesem Kohlenwasserstoff jedenfalls identischer ist von Albright, Margan und Woolworth [1]) kurz erwähnt, der aus Benzol nach der Friedel-Crafts'schen Synthese dargestellt wurde und dessen Schmelzpunkt zu 123° und

---

[1]) Comptes rend. 86, S. 887.

dessen Siedepunkt zu 286° angegeben wird. Der um 3° niedrigere Schmp. und der um 6° niedrigere Siedep. (den wahrscheinlich uncorrigirten Siedep. mit meinem uncorrigirten verglichen) dürfte sich durch eine grössere Reinheit meines Aethylbenzols erklären. Dieser Kohlenwasserstoff wird von den Darstellern für Hexaaethylbenzol gehalten, welche Annahme sich auf die Elementaranalyse stützt, die indessen bei der geringen Differenz der Hexa- und Pentaverbindung im Kohlenstoffgehalt, 87,77 % und 88,05 %, wohl keine zuverlässige Beweisquelle abgiebt.

Es bleibt also die Frage, ob der von mir erhaltene Körper für Penta- oder Hexaaethylbenzol anzusprechen ist. Zur exacten Lösung derselben wurden unternommen:

die Bestimmung der Dampfdichte,
der Versuch, Derivate zu erhalten,
der Versuch einer weiteren Aethylirung,
die Untersuchung der zwischen Tetraaethylbenzol und dem vorliegenden Aethylbenzol siedenden Antheile.

Die Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer mittelst Vaselinöl, das etwas höher als Quecksilber siedete, ergab beim ersten Versuch das Moleculargewicht 220, das mit genügender Schärfe für Pentaaethylbenzol (218) stimmt. Bei den späteren Versuchen machte sich indess ein Aufflammen der Substanz bemerkbar, infolgedessen stets beträchtlich zu viel Luft aufgefangen wurde, wenn der Apparat nicht gänzlich zerbrach. Um die Temperatur der Heizflüssigkeit nicht höher, als nöthig, zu nehmen, wurde das innere Rohr in auf 340° erhitzten Leinölfirniss getaucht, aber auch hier schien eine Zersetzung des Kohlenwasserstoffes einzutreten.

Ein Versuch, nach Dumas die Dampfdichte zu ermitteln, scheiterte ebenfalls an einer theilweisen Zersetzung, die sich durch eine Bräunung bemerkbar machte, obwohl auch hier nur auf 345° erhitzter Leinölfirniss zur Verwendung kam. Es wurde das Moleculargewicht 264 gefunden.

Nunmehr ward die V. Meyer'sche Dampfdichtebestimmung wieder aufgenommen, jetzt aber das Rohr mit reinem Stickstoff gefüllt. Es trat auf diese Weise absolut keine Zersetzung ein, trotzdem mit Vaselinöldampf operirt wurde, und schon die drei ersten Bestimmungen entschieden mit Sicherheit für Hexaaethylbenzol. Es verdrängten nämlich:

a) 0,1205 g Substanz 11,8 ccm Stickstoff v. 15° bei 762,3 mm Druck = 8,448 Dampfdichte.

b) 0,1202 g Substanz 12,0 ccm Stickstoff v. 15,5° bei 762,8 mm Druck = 8,309 Dampfdichte.

c) 0,1337 g Substanz 13,1 ccm Stickstoff v. 11° bei 756,4 mm Druck = 8,359 Dampfdichte.

Demnach wurde das Moleculargewicht gefunden zu

a	b	c
244,3	240,3	241,7.

Es berechnet sich zu 246.

In der Annahme, es mit Pentaaethylbenzol zu thun zu haben, die sich hauptsächlich auf die erste Dampfdichtebestimmung stützte, wurde der Versuch gemacht, durch Einwirkenlassen von Schwefelsäure, Brom und Salpetersäure Abkömmlinge zu erhalten. Diese Versuche erscheinen für Hexaaethylbenzol von vorneherein aussichtslos, immerhin aber mag es nicht ganz ohne Interesse sein, wenn die Resultate kurz angeführt werden.

In rauchender Schwefelsäure löste sich das Hexaaethylbenzol beim Erwärmen und nach einigem Schütteln glatt auf und schied sich in Krystallen gänzlich unverändert beim Erkalten zum Theil wieder aus, völlig erst nach Wasserzusatz. In der Schwefelsäure liess sich keine Sulfonsäure nachweisen. Hexamethylbenzol löst sich nicht in Schwefelsäure.

Giebt man Brom zu der Lösung des Hexaaethylbenzols in Eisessig unter Jodzusatz, so findet gar keine Einwirkung statt. Reibt man den Kohlenwasserstoff mit Jod und Eisessig zu einem Brei an und fügt Brom hinzu, so erhält man ebenfalls nur unveränderten Kohlenwasserstoff wieder.

Uebergiesst man aber das innige trockene Gemenge von Hexaaethylbenzol und Jod mit Brom und lässt es 24 Stunden stehen, so erhält man nach dem Abdunsten des überschüssigen Broms, Aufnehmen in Aether und Waschen mit dünner Natronlauge und Wasser einen aus Alkohol in Blättchen krystallisirenden bromirten Kohlenwasserstoff vom Schmp. 89—91°.

Die Brombestimmung ergab aus 0,4759 g Substanz 0,5263 g Bromsilber = 47,06 %. Es scheint also ein Dibromtetraaethylbenzol entstanden zu sein, für welches sich 45,98 % Br. berechnen.

Rauchende Salpetersäure wirkt zerstörend auf das Hexaaethylbenzol ein. Verwendet man ein Gemisch aus 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 3 Vol. conctr. Schwefelsäure und trägt die zerdrückten Krystalle allmählich unter Abkühlung ein, so findet eine mässige Einwirkung statt unter Abscheidung gelber Flocken, die beim Eingiessen in Wasser zu einer zähen Masse zusammenballen. Löst man diese in wenig heissem, starkem Alkohol, worin sie äusserst löslich ist, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gut in sehr flachen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 142° anschiessen. Sie besitzen einen schwachen Moschusgeruch, der beim Erwärmen stark hervortritt.

Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas lieferten 0,3047 g derselben 28,5 ccm Stickstoff bei 14° und 751 mm Barometerstand = 0,03311 g = 10,9 %. Demnach scheint sich auch hier, analog der Bromeinwirkung, ein Dinitroderivat des Tetraaethylbenzols gebildet zu haben, das 10,0 % N enthält.

Um eine weitere Aethylirung des festen, aethylirten Benzols zu versuchen, wurde dasselbe mit Aluminiumchlorid und Aethylbromid eingeschmolzen und 12 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Aufblasen der Rohres entwich Brom-

wasserstoff, dessen Entstehung erst nach im Ganzen 40stündigem Erhitzen aufgehört zu haben schien. Nunmehr wurde in der früheren Weise verfahren, um das Reactionsproduct zu reinigen, wobei eine syrupdicke, hellbraun gefärbte Flüssigkeit resultirte, die erst über 330° siedete und allen Krystallisationsversuchen widerstand. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen ging diese Substanz anscheinend unverändert über unter Zurücklassung einer unbedeutenden Menge einer harzigen Masse.

Bei der Untersuchung der zwischen dem Tetraaethylbenzol und dem Hexaaethylbenzol siedenden Antheile zeigte sich nach längerem Fractioniren eine Anhäufung zwischen 270 und 275°. Diese Portion, sowie die höher und niedriger siedenden, wurden, jede für sich, mit conctr. Schwefelsäure geschüttelt und erwärmt, ohne dass eine Einwirkung sich bemerkbar machte. In schwach rauchender, warmer Säure lösten sie sich nach längerer Zeit gänzlich auf. Beim Erkalten, mehr noch auf vorsichtigen Wasserzusatz, schieden sich feste Massen ab, die zum Theil in Wasser löslich waren und wesentlich aus Sulfonsäure und Hexaaethylbenzol bestanden. Das in Wasser Unlösliche wurde gewaschen, getrocknet und destillirt, wobei ungefähr die Hälfte als Hexaaethylbenzol überging unter Zurücklassung einer schmierigen Masse. Die Sulfonsäure und die Mutterlaugen wurden mit kohlensaurem Barium behandelt, wobei fast nur das schwer lösliche tetraaethylbenzolsulfonsaure Barium und sehr wenig von den früher erwähnten, leicht löslichen Bariumverbindungen erhalten wurde.

Daraus nun, dass sich nichts von einem pentaaethylbenzolsulfonsauren Barium zeigte, muss geschlossen werden, dass sich entweder das Pentaaethylbenzol gar nicht gebildet hat oder dass es durch Schwefelsäure zersetzt wird. Ein Analogon, das letztere Annahme wahrscheinlich macht, liegt in dem Pentamethylbenzol vor, wie neuere Unter-

suchungen des Herrn Prof. Jacobsen ergeben haben. War Pentaaethylbenzol überhaupt entstanden, so ist es jedenfalls flüssig, denn die Fractionen, die im Wesentlichen aus der Pentaverbindung bestehen konnten, schieden auch bei -20^{0} nur Hexaaethylbenzol ab, dessen letzte Mutterlaugen nichts von der Anwesenheit eines andern festen Körpers verriethen.

Es ist mir sehr angenehm, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Jacobsen, meinen verbindlichsten Dank aussprechen zu können für die mir während meines Studiums zu Theil gewordene Förderung und für das dieser Arbeit gewährte Interesse.

Hochachtungsvoll

Karl Galle.